

544,780

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. September 2004 (02.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/074568 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **D06M 15/00**,
15/227, 15/233, 15/263, 15/333, 15/33, 15/256, 15/277,
11/79, 11/36, 11/45

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000776

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Januar 2004 (29.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 06 893.7 18. Februar 2003 (18.02.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KELLER, Harald**
[DE/DE]; Dammstücker Weg 29, 67069 Ludwigshafen
(DE). **REICHERT, Jürgen** [DE/DE]; Kolberger Strasse
3, 67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2004/074568 A1

(54) Title: METHOD FOR HYDROPHOBING TEXTILE MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HYDROPHOBIERUNG VON TEXTILEN MATERIALIEN

(57) Abstract: Disclosed is a method for finishing textile surfaces by means of a treatment with at least one bath containing at least one organic polymer and at least one additional organic or inorganic solid substance in a particulate form, said organic or inorganic solid substance/s being provided at a moiety of at least 5.5 g/l in the bath.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Ausrüstung textiler Oberflächen durch Behandlung mit mindestens einer Flotte, die mindestens ein organisches Polymer enthält und mindestens einen weiteren organischen oder anorganischen Feststoff in partikulärer Form, wobei der oder die organischen oder anorganischen Feststoffe in der Flotte in einem Anteil von mindestens 5,5 g/l vorliegen.

Verfahren zur Hydrophobierung von textilen Materialien

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausrüstung von textilen Materialien durch Behandlung mit mindestens einer wässrigen Flotte, die mindestens ein organisches Polymer enthält und mindestens einen organischen oder anorganischen Feststoff in partikulärer Form, wobei der oder die organischen oder anorganischen Feststoffe in der Flotte in einem Anteil von mindestens 5,5 g/l vorliegen.

10

Die Ausrüstung von Textilien ist ein Arbeitsgebiet mit wachsender wirtschaftlicher Bedeutung. Besonders interessant ist es, Textilien wasser- und schmutzabweisend auszurüsten. Moderne Maßnahmen bedienen sich in einigen Fällen des sogenannten Lotus-Effekts® und verleihen Textilien durch das Aufbringen einer rauen Oberfläche ein

15 wasserabweisendes Verhalten.

- WO 96/04123 beschreibt selbstreinigende Oberflächen, die eine künstliche Oberflächenstruktur besitzen, welche Erhebungen und Vertiefungen aufweist, wobei die Struktur insbesondere durch ihre Strukturparameter gekennzeichnet ist. Die Herstellung der
- 20 Strukturen erfolgt beispielsweise durch Aufprägen einer Struktur auf ein thermoplastisch verformbares hydrophobes Material oder durch Aufbringen von Teflonpulver auf eine mit UHU® behandelte Fläche. Aus US 3,354,022 sind ähnlich hergestellte Wasser abweisende Flächen bekannt.

- 25 Aus EP-A 0 933 388 sind Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen bekannt, bei denen man zunächst durch Photolithographie eine Negativform herstellt, mit dieser Form eine Kunststoffolie prägt und anschließend die geprägte Kunststoffolie mit fluorierten Alkylsilanen hydrophobiert.

- 30 Die oben beschriebenen Methoden sind jedoch zur Schmutz und Wasser abweisenden Ausrüstung von Textilien ungeeignet.

- In WO 02/84013 wird vorgeschlagen, Fasern beispielsweise aus Polyester dadurch zu hydrophobieren, dass man sie durch ein auf 80°C erhitztes Bad aus Decalin, in dem
- 35 1% hydrophobiertes Kieselgel Aerosil® 8200 suspendiert wurde, hindurchzieht.

- In WO 02/84016 wird vorgeschlagen, Polyestergewebe dadurch zu hydrophobieren, dass man es durch ein Bad aus auf 50°C erwärmtes DMSO (Dimethylsulfoxid), in dem
- 40 1% hydrophobiertes Kieselgel Aeroperl® 8200 suspendiert wurde, hindurchzieht.

Beiden Methoden zur Hydrophobierung ist gemeinsam, dass das Lösemittel so gewählt wird, dass die Fasern partiell gelöst werden. Dazu ist es erforderlich, dass man große Mengen an organischem Lösemittel einsetzt, was in vielen Fällen unerwünscht ist. Außerdem kann durch Behandlung mit organischen Lösemitteln die mechanische Festigkeit der Fasern beeinflusst werden.

In WO 01/75216 wird vorgeschlagen, textile Fasern und Flächengebilde dadurch Wasser und Schmutz abweisend auszurüsten, dass man sie mit einer Zwei-Komponenten-Schicht versieht, von denen eine ein Dispersionsmittel und die andere beispielsweise ein Kolloid ist. Durch das in WO 01/75216 beschriebene Ausrüstungsverfahren werden Ausrüstungsschichten hergestellt, bei denen die Kolloide anisotrop im Dispersionsmittel verteilt sind, wobei man eine Anreicherung der Kolloide an der Grenzfläche zwischen Ausrüstungsschicht und umgebender Oberfläche beobachtet. Das Verfahren wendet dabei solche Ausrüstungsflotten an, die bis zu 5 g/l Aerosil 812 S enthalten.

Durch das in WO 01/75216 beschriebene Verfahren ausgerüstete Textilien weisen jedoch in vielen Fällen eine nicht zufrieden stellende mechanische Belastbarkeit auf.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Ausrüstung von textilen Materialien zur Verfügung zu stellen, das die oben aufgezeigten Nachteile nicht aufweist und gleichzeitig sehr gute Wasser- und Schmutz abweisende Wirkung aufweist. Es bestand weiterhin die Aufgabe, Schmutz und Wasser abweisende Textilien bereitzustellen. Weiterhin bestand die Aufgabe, Flotten zur Schutz und Wasser abweisenden Ausrüstung von textilen Materialien zur Verfügung zu stellen.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Unter textilen Materialien sind im Sinne der vorliegenden Erfindung Fasern, Vorgarn, Garn, Zwirn einerseits und textile Flächengebilde andererseits wie beispielsweise Webwaren, Maschenwaren, Vliese und Bekleidungsstücke zu verstehen. Besonders bevorzugt sind textile Flächengebilde, die beispielsweise zur Herstellung von Textil im Außenbereich verwendet werden. Beispielhaft seien Segel, Sonnen- und Regenschirme, Planen, Zeltbahnen, Tischdecken, Markisenstoffe und Möbelbespannungen beispielsweise für Stühle, Schaukeln oder Bänke genannt.

Textile Materialien im Sinne der vorliegenden Erfindung können aus unterschiedlichen Stoffen bestehen. Genannt seien Naturfasern und Synthefasern sowie Mischfasern. Unter Naturfasern seien beispielsweise Seide, Wolle und Baumwolle genannt. Unter Synthefasern seien beispielhaft Polyamid, Polyester, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyethylenterephthalat und Viskose genannt. Auch modifizierte Naturfasern lassen

sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichten, beispielsweise Celluloseacetat.

- Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von mindestens einer wässrigen Flotte.
- 5 Unter wässriger Flotte im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche Flotten zu verstehen, die mindestens 5 Gew.-% Wasser enthalten können. Bevorzugt enthalten wässrige Flotten mindestens 25 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-%. Der maximale Wassergehalt beträgt 99 Gew.-%, bevorzugt 97 Gew.-%, besonders bevorzugt
- 10 95 Gew.-%.

- Erfindungsgemäß eingesetzte wässrige Flotten können neben Wasser organische Lösemittel enthalten, beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Ethylenglykol-mono-n-Butylether, Ethylenglykol-mono-iso-
- 15 Butylether, Essigsäure, n-Butanol, iso-Butanol, n-Hexanol und Isomere, n-Octanol und Isomere, n-Dodecanol und Isomere. Organische Lösemittel können 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 25 Gew.-% der erfindungsgemäße eingesetzten wässrigen Flotte ausmachen.

- 20 Mindestens eine der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Flotten enthält mindestens ein organisches Polymer. Organische Polymere können als Bindemittel dienen. Die Wirkung eines Bindemittels kann beispielsweise dergestalt erfolgen, dass das organische Polymer einen Film bildet und die Partikel miteinander und mit dem zu beschichtenden textilen Material verbindet.

- 25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei mindestens einem organischen Polymeren um Polymere oder Copolymere von ethylenisch ungesättigten hydrophoben Monomeren, die in Wasser eine Löslichkeit von weniger als 1 g/l haben, bestimmt bei 25°C. In Copolymeren machen hydrophobe Monomere mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 75 Gew.-% des Copolymers aus.
- 30

- Bevorzugte Monomere sind gewählt aus den Gruppen der
- C₂-C₂₄-Olefine, insbesondere α -Olefine mit 2 bis 24 C-Atomen, beispielsweise Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobuten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen
- 35 oder 1-Octadecen;
- Vinylaromaten, beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, cis-Stilben, trans-Stilben, Diolefine wie beispielsweise 1,3-Butadien, Cyclopentadien, Chloropren oder Isopren, C₅-C₁₈-Cycloolefine wie beispielsweise Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, dimeres Cyclopentadien,

Vinylester von linearen oder verzweigten C₁-C₂₀-Alkancarbonsäuren wie beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinyl-n-hexanoat, Vinyl-n-octanoat, Vinyl-laurat und Vinylstearat,

- (Meth)acrylsäureester von C₁-C₂₀-Alkoholen, beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Dodecyl(meth)acrylat, n-Eicosyl(meth)acrylat und ganz besonders bevorzugt aus den Gruppen der halogenierten Monomere und der Monomere mit Siloxangruppen.

10

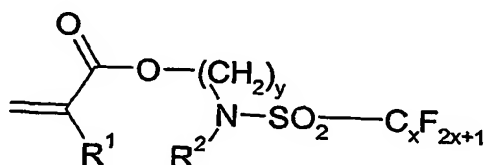
Zu halogenierten Monomeren gehören chlorierte Olefine wie beispielsweise Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

- Ganz besonders bevorzugte halogenierte Monomere sind fluorhaltige Olefine wie beispielsweise Vinylidenfluorid, Trifluorchlorethylen, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen, Vinylester von fluorierten oder perfluorierten C₃-C₁₁-Carbonsäuren wie beispielsweise in US 2,592,069 und US 2,732,370 beschrieben

- (Meth)acrylsäureester von fluorierten oder perfluorierten Alkoholen wie beispielsweise fluorierten oder perfluorierten C₃-C₁₄-Alkylalkoholen, beispielsweise (Meth)acrylsäureester von HO-CH₂-CH₂-CF₃, HO-CH₂-CH₂-C₂F₅, HO-CH₂-CH₂-n-C₃F₇, HO-CH₂-CH₂-iso-C₃F₇, HO-CH₂-CH₂-n-C₄F₉, HO-CH₂-CH₂-n-C₆F₁₃, HO-CH₂-CH₂-n-C₈F₁₇, HO-CH₂-CH₂-n-C₁₀F₂₁, HO-CH₂-CH₂-n-C₁₂F₂₅, beschrieben beispielsweise in US 2,642,416, US 3,239,557, BR 1,118,007, US 3,462,296.

25

Auch Copolymere von beispielsweise Glycidyl(meth)acrylat mit Estern der Formel I



I

- 30 in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R¹ Wasserstoff, CH₃, C₂H₅,

R² CH₃, C₂H₅,

x eine ganze Zahl im Bereich von 4 bis 12, ganz besonders bevorzugt 6 bis 8

y eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 11, bevorzugt 1 bis 6,

35

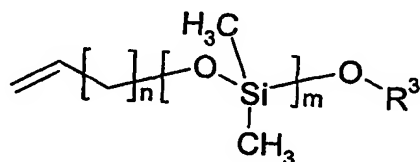
oder Glycidyl(meth)acrylat mit Vinylestern von fluorierten Carbonsäuren sind geeignet.

5

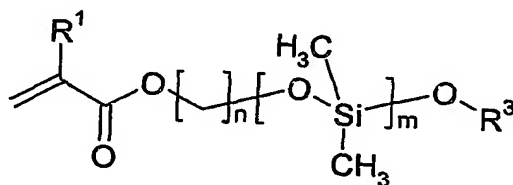
- Weitere geeignete Copolymere sind Copolymerisate von (Meth)acrylsäureestern fluoriert oder perfluoriert C_3 - C_{12} -Alkylalkohole wie beispielsweise $HO-CH_2-CH_2-CF_3$, $HO-CH_2-CH_2-C_2F_5$, $HO-CH_2-CH_2-n-C_3F_7$, $HO-CH_2-CH_2-iso-C_3F_7$, $HO-CH_2-CH_2-n-C_4F_9$, $HO-CH_2-CH_2-n-C_5F_{11}$, $HO-CH_2-CH_2-n-C_6F_{13}$, $HO-CH_2-CH_2-n-C_7F_{15}$;
- 5 mit (Meth)acrylsäureestern nicht-halogenierter C_1 - C_{20} -Alkohole, beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Dodecyl(meth)acrylat, n-Eicosyl(meth)acrylat.
- 10 Eine Übersicht über geeignete fluorierte Polymere und Copolymere findet sich beispielsweise in M. Lewin *et al.*, Chemical Processing of Fibers and Fabrics, Part B, 2. Band, Marcel Dekker, New York (1984), Seite S. 172 ff. und S. 178 – 182.

- Weitere geeignete fluorierte Polymere sind beispielsweise in DE 199 120 810 offengelegt.
- 15

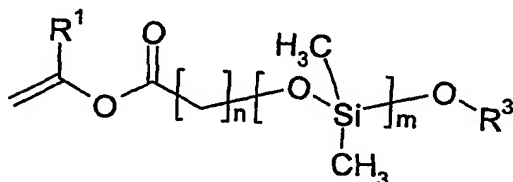
Aus der Gruppe der Olefine mit Siloxangruppen seien beispielsweise Olefine der allgemeinen Formeln II a bis II c



II a



II b



II c

20

genannt, in denen die Variablen wie folgt definiert sind:
 R^3 ist gewählt aus

- 25 C_1 - C_{18} -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl,

- n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl und ganz besonders Methyl.
- 5 C₈-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl
- 10 C₃-C₁₂-Cycloalkyl, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl oder Si(CH₃)₃.

R¹ ist wie oben stehend definiert.

- 15 n ist eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6, insbesondere 1 bis 2;
m ist eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 10.000, insbesondere bis 100.

- Weiterhin sind geeignete Polymere: Polyether wie beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykole, Polytetrahydrofuran;
- 20 Polycaprolacton, Polycarbonate, Polyvinylbutyral, teilaromatische Polyester aus aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren und/oder aliphatischen oder aromatischen Dialkoholen, z.B. Polyester, aufgebaut aus aliphatischen Dialkoholen mit 2 bis 18 C-Atomen wie beispielsweise Ethylenglykol, Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol oder
- 25 Bisphenol A, und aliphatischen Dicarbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und α,ω -Decandicarbonsäure; Polyester, aufgebaut aus Terephthalsäure und aliphatischen Dialkoholen mit 2 bis 18 C-Atomen wie beispielsweise Ethylenglykol, Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder 1,8-Octandiol.

- 30 Vorstehend genannte Polyester können beispielsweise mit Monoalkoholen wie beispielsweise 4 bis 12 C-Atomen terminiert sein, beispielsweise n-Butanol, n-Hexanol, n-Octanol, n-Decanol oder n-Dodecanol.

- 35 Vorstehend genannte Polyester können beispielsweise mit Monocarbonsäuren wie beispielsweise Stearinsäure terminiert sein.

- Weitere geeignete Polymere sind Melamin-Formaldehyd-Harze, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, N,N-Dimethylol-4,5-dihydroxyethylenharnstoffe, die mit C₁-C₅-Alkoholen verethert sein können.
- 40

Das Molekulargewicht des oder der organischen Polymeren lässt sich in weiten Bereichen wählen. Das Molekulargewicht (Gewichtsmittel) kann im Bereich von 1000 bis 10.000.000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 2500 bis 5.000.000 g/mol liegen, ermittelt nach mindestens einer der folgenden Methoden: Lichtstreuung, Gelpermeationschromatographie (GPC), Viskosimetrie. Wenn man ein Polymer aus der Gruppe der Polyolefine einsetzt, beispielsweise Polyethylen, Polypropylen oder Polyisobuten sowie Copolymere von Ethylen mit Propylen, Butylen oder 1-Hexen, so liegt das Molekulargewicht vorteilhaft im Bereich von 30.000 bis 5.000.000 g/mol.

Die Breite der Molekulargewichtsverteilung ist an sich unkritisch und kann im Bereich von 1,1 bis 20 liegen. Üblicherweise liegt sie im Bereich von 2 bis 10.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der Anteil des oder der oben beschriebenen organischen Polymere bei mindestens 0,1 g/l der Flotte liegen, bevorzugt mindestens 1 g/l und besonders bevorzugt bei mindestens 10 g/l. Der maximale Anteil liegt beispielsweise bei 500 g/l, bevorzugt bei 250 g/l und besonders bevorzugt bei 100 g/l.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das oder die organischen Polymere in der Flotte nicht löslich, wobei nicht löslich im Zusammenhang mit organischen Polymeren im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass bei Zimmertemperatur weniger als 1 g/l in der Flotte löslich sind, bevorzugt weniger als 0,1 g/l.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man mindestens zwei verschiedene organische Polymere ein.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann mindestens ein organisches Polymer in Form von Partikeln mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,1 bis 50 µm, bevorzugt 0,5 bis 30 µm und besonders bevorzugt bis 20 µm vorliegen (Medianwert, Zahlenmittel).

Mindestens eine der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte wässrige Flotte enthält mindestens einen hydrophoben Feststoff in partikulärer Form, der von den oben beschriebenen Polymeren verschieden ist, und zwar in einem Anteil von mindestens 5,5 g/l, bevorzugt mindestens 7 g/l, besonders bevorzugt mindestens 10 g/l. Wünscht man ein Gemisch von mindestens zwei hydrophoben Feststoffen in partikulärer Form einzusetzen, so liegt vorzugsweise mindestens einer in einem Anteil von mindestens 5,5 g/l vor. Der maximale Anteil des oder der hydrophoben Feststoffe in partikulärer Form kann bei insgesamt 150 g/l liegen. Der hydrophobe Feststoff in partikulä-

rer Form kann anorganischer oder organischer Natur sein, bevorzugt ist er anorganisch.

5 Beispiele für geeignete Materialien sind Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen und Polystyrol sowie Copolymere derselben miteinander oder mit einem oder mehreren weiteren Olefinen wie beispielsweise Styrol, Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder N-Methylmaleinimid. Ein bevorzugtes Polyethylen oder Polypropylen wird beispielsweise in EP-A 0 761 696 beschrieben.

10 Besonders geeignete Materialien sind anorganische Materialien, insbesondere feste anorganische Oxide, Carbonate, Phosphate, Silikate oder Sulfate der Gruppen 3 bis 14 des Periodensystems der Elemente, beispielsweise Calciumoxid, Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, Calciumsulfat oder Calciumsilikat, wobei Aluminiumoxid und Siliziumdioxid bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Siliziumdioxid in seiner Modifikation als Kieselgel. Ganz besonders bevorzugt sind pyrogene Kieselgele. Feste anorganische Oxide können thermisch durch Erhitzen auf 400 bis 800°C oder bevorzugt durch physisorbierte oder chemisorbierte organische oder metallorganische Verbindungen hydrophobiert werden. Dazu setzt man Partikel vor dem Beschichtungsschritt beispielsweise mit metallorganischen Verbindungen um, die wenigstens eine funktionelle Gruppe enthalten, beispielsweise Alkyl-Lithiumverbindungen wie Methyl-
15 lithium, n-Butyllithium oder n-Hexyllithium; oder Silane wie beispielsweise Hexamethyldisilazan, Octyltrimethoxysilan und insbesondere halogenierte Silane wie Trimethylchlor-
20 silan oder Dichlordimethylsilan.

25 Unter hydrophob wird im Zusammenhang mit dem oder den hydrophoben Feststoffen in partikulärer Form verstanden, dass seine Löslichkeit unter 1 g/l liegt, bevorzugt unter 0,3 g/l, bestimmt bei Zimmertemperatur.

30 Anorganische Feststoffe können vorzugsweise poröser Natur sein. Die poröse Struktur lässt sich am besten durch die BET-Oberfläche, gemessen nach DIN 66131, charakterisieren. Eingesetzte anorganische Feststoffe können bevorzugt eine BET-Oberfläche im Bereich von 5 bis 1000 m²/g, bevorzugt von 10 bis 800 m²/g und besonders bevorzugt von 20 bis 500 m²/g.

35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt mindestens einer der hydrophoben Feststoffe in partikulärer Form vor. Der mittlere Partikeldurchmesser (Medianwert, Zahlenmittel) liegt bei mindestens 1 nm, bevorzugt mindestens 3 nm und besonders bevorzugt mindestens 6 nm. Der maximale Partikeldurchmesser (Medianwert, Zahlenmittel) liegt bei 350 nm, bevorzugt bei 100 nm. Zur Messung des Partikeldurch-
40

messers kann man sich gängiger Methoden bedienen wie beispielsweise Transmissionselektronenmikroskopie.

5 Das Gewichtsverhältnis organisches Polymer zu organischem oder anorganischem Feststoff in partikulärer Form beträgt im Allgemeinen 9:1 bis 1:9, bevorzugt 4:1 bis 1.4 und besonders bevorzugt 7:3 bis 4:6.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt mindestens einer der hydrophoben Feststoffe in Form sphärischer Partikel vor, wobei damit solche partikuläre Feststoffe umfasst sein sollen, von denen mindestens 75 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-% in sphärischer Form und weitere Partikel in granulärer Form vorliegen.

15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann mindestens einer der hydrophoben Feststoffe Agglomerate bilden. Beim Vorliegen eines oder mehrerer hydrophober Feststoffe in Form von Agglomeraten, die aus 2 bis mehreren tausend Primärpartikeln bestehen können und ihrerseits sphärische Form aufweisen können, beziehen sich die Angaben auf Form und Größe der Partikel auf die Primärpartikel.

20 Mindestens eine im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Flotte kann mindestens ein oberflächenaktives Mittel enthalten, gewählt beispielsweise aus der Gruppe der ionischen und nichtionischen Emulgatoren.

25 Geeignete nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (Ethoxylierungs-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₁₂) sowie ethoxylierte Fettalkohole (Ethoxylierungs-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C₈-C₃₆). Beispiele hierfür sind die Lutensol®-Marken der BASF Aktiengesellschaft oder die Triton®-Marken der Union Carbide.

30 Geeignete anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (Ethoxylierungs-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (Ethoxylierungs-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₁₂), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉-C₁₈).

35 Geeignete kationische Emulgatoren sind in der Regel einen C₆-C₁₈-Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morphiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxyden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das ent-

40

sprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das
5 Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethylendiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, *Tensid-Taschenbuch*, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, *Emulsifiers & Detergents*, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

10 Ganz besonders geeignete Emulgatoren sind beispielsweise Copolymerisate von Ethylen und mindestens einer α,β -ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder mindestens einem Anhydrid einer α,β -ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Methylenmalonsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid. Die Carboxyl-
15 gruppen können partiell oder vorzugsweise vollständig neutralisiert sein, beispielsweise mit Alkalimetallionen, Erdalkalimetallionen, Ammonium oder Aminen, beispielsweise Amine wie Triethylamin, Diethylamin, Ethylamin, Trimethylamin, Dimethylamin, Methylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-(n-Butyl)diethanolamin oder N,N-Dimethylethanolamin.
20

Der Anteil an Emulgator in der Flotte lässt sich in weiten Grenzen wählen und kann 0,1 bis 100 g/l betragen, bevorzugt 0,2 bis 10 g/l.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren führt man so durch, dass man textiles Material mit mindestens einer wässrigen Flotte behandelt. Dabei ist es auch möglich, mehrere Behandlungsschritte mit gleichartigen oder verschiedenen Flotten durchzuführen.

30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Verfahren so durch, dass man das zu behandelnde Textil zunächst mit einer Flotte behandelt, die mindestens ein organisches Polymer enthält und weiterhin einen organischen oder bevorzugt anorganischen Feststoff in partikulärer Form und anschließend eine weitere Behandlung mit einer neuen Flotte anschließt, die das organische Polymer enthält, aber keinen weiteren organischen oder anorganischen Feststoff in partikulärer Form.
35

40 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Verfahren so durch, dass man das zu behandelnde Textil zunächst mit einer Flotte behandelt, die mindestens ein organisches Polymer enthält und weiterhin einen organischen oder bevorzugt anorganischen Feststoff in partikulärer Form, und anschließend eine weitere Behandlung mit einer neuen Flotte anschließt, die ein anderes orga-

nisches Polymer enthält, aber keinen weiteren organischen oder anorganischen Feststoff in partikulärer Form.

5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Verfahren so durch, dass man das zu behandelnde Textil zunächst mit einer Flotte behandelt, die mindestens ein organisches Polymer enthält und weiterhin einen organischen oder bevorzugt anorganischen Feststoff in partikulärer Form und anschließend eine weitere Behandlung mit einer neuen Flotte anschließt, die kein weiteres Polymer enthält, aber den bereits im ersten Schritt eingesetzten anorganischen Feststoff in partikulärer Form.

Die Temperatur zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist an sich unkritisch. Die Flottentemperatur liegt kann im Bereich von 10 bis 60°C liegen, bevorzugt 15 bis 30°C.

Die Verfahrensparameter des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man so wählen, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren üblicherweise eine Flottenaufnahme von 25 Gew.-% bis 85 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 70 Gew.-% resultiert.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in gängigen Maschinen durchgeführt werden, die für die Ausrüstung von Textilien eingesetzt werden, beispielsweise Foulards. Bevorzugt sind Foulards mit senkrechtem Textileinzug, die als wesentliches Element zwei aufeinandergepresste Rollen enthalten, durch die das Textil geführt wird. Oberhalb der Rollen ist die Flüssigkeit eingefüllt und benetzt das Textil. Durch den Druck wird das
25 Textil abgequetscht und ein konstanter Auftrag gewährleistet.

Die Geschwindigkeit des Textileinzugs der Foulards beträgt in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung 1 bis 40 m/min, bevorzugt 1 bis 30 m/min.

30 Im Anschluss an die erfindungsgemäße Behandlung kann man das behandelte Textil nach in der Textilindustrie üblichen Methoden trocknen.

Im Anschluss an die erfindungsgemäße Behandlung kann man tempern, und zwar kontinuierlich oder diskontinuierlich. Die Dauer der Temperung kann man in weiten Grenzen wählen. Üblicherweise kann man über die Dauer von etwa 10 Sekunden bis etwa 30 Minuten, insbesondere 30 Sekunden bis 5 Minuten tempern. Zur Durchführung einer Temperung erhitzt man auf Temperaturen von bis zu 180°C, bevorzugt bis zu 150°C. Natürlich ist es erforderlich, die Temperatur der Temperung an die Empfindlichkeit des Gewebes anzupassen.

Geeignete Methode zur Temperung ist beispielsweise eine Heißlufttrocknung.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung versieht man das textile Material vor der erfindungsgemäßen Behandlung mit einer Haftschrift. Dazu kann man einen
5 sogenannten Primer einsetzen. Die Aufbringung eines Primers ist bevorzugt, wenn man Synthesefasern auszurüsten wünscht.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung lässt sich als Haftschrift beispielsweise ein oder mehrere Polymere auf das zu behandelnde textile Material aufbringen, wobei die Polymersynthese auch auf dem textilen Material durchgeführt werden kann. Besonders gut geeignete Polymere sind solche Polymere, die vernetzte oder zur Vernetzung fähige Gruppen aufweisen, beispielsweise natürliche oder synthetische Polymeren mit freien Hydroxylgruppen, Carbonylgruppen, primären oder sekundären Aminogruppen oder Thiolgruppen. Beispiele für gut geeignete Polymere sind Lignin, Polysaccharide, Polyvinylalkohol und Polyethylenimin. Eine Vernetzung kann beispielsweise durch anschließende Umsetzung mit beispielsweise Isocyanaten, Dimethylolharnstoff oder N,N-Dimethylol-4,5-Dihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU) gelingen.
15 Andere besonders bevorzugte Vernetzer sind Melamin-Formaldehyd-Harze, die mit Methanol verethert sein können.

20 In einer anderen Ausführungsform werden bei zu behandelnden Polyestern oder Polyamiden durch partielle Verseifung mit starken Alkalien wie wässriger Natronlauge oder Kalilauge 0,01 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-% des Textils verseift.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind textile Materialien, ausgerüstet nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Durch das erfindungsgemäße Ausrüsten werden die erfindungsgemäßen Textilien mit einer oder mehreren Schichten versehen. Die erfindungsgemäßen textilen Materialien zeigen besonders gutes Schmutz und Wasser abweisendes Verhalten. Weiterhin zeigen erfindungsgemäße textile Materialien sehr gute mechanische Belastbarkeit. In den erfindungsgemäß beschichteten textilen Materialien ist der oder sind die eingesetzten Feststoffe isotrop oder weitgehend isotrop über die Ausrüstungsschicht verteilt, d.h. man stellt keine Konzentration in der Grenzschicht zwischen Ausrüstungsschicht und umgebender Atmosphäre fest.
25 30

In einer Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Textilien 0,5 bis 50 g/m² Schicht, bevorzugt 1 bis 20 g/m² und besonders bevorzugt 1,5 bis 10 g/m².
35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wässrigen Flotten zur Ausrüstung von textilen Materialien, enthaltend mindestens ein organisches Polymer und mindestens einen organischen oder anorganischen Feststoff in partikulärer Form, wobei der oder die organischen oder anorganischen Feststoffe in der Flotte in einem An-
40

teil von mindestens 5,5 g/l vorliegen. Die erfindungsgemäßen Flotten können weitere Komponenten enthalten, beispielsweise ein oder mehrere organische Lösemittel oder einen oder mehrere Emulgatoren.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Flotten zur Ausrüstung von textilen Materialien.
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung wässriger Flotten, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Herstellungsverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren umfasst das Vermischen der
- 10 folgenden Komponenten:
mindestens ein organisches Polymer,
mindestens einen organischen oder anorganischen Feststoff in partikulärer Form, Wasser und
gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösemittel,
- 15 und gegebenenfalls weitere Komponenten, beispielsweise einen oder mehrere Emulgatoren,
wobei die Menge an organischem oder anorganischem Feststoff in partikulärer Form so gewählt wird, dass er in der wässrigen Flotte in einem Anteil von mindestens 5,5 g/l vorliegt.

20 Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren kann man üblicherweise bei Temperaturen von Raumtemperatur bis etwa 100°C durchführen, wobei Raumtemperatur bevorzugt ist.

- 25 Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren umfasst in der Regel einen Homogenisierungsschritt, beispielsweise durch mechanisches oder pneumatisches Rühren, Schütteln, Ultraschallbehandlung oder eine Kombination derselben. In einigen Fällen kann man jedoch auf den Homogenisierungsschritt verzichten.

- 30 Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten kann im Prinzip beliebig gewählt werden. So kann man beispielsweise zunächst eine wasser- und lösemittelfreie Mischung aus Polymer und organischem oder anorganischem Feststoff herstellen und anschließend die trockene Mischung in organischem Lösemittel oder Gemisch aus Wasser und organischem Lösemittel oder in Wasser dispergieren.

- 35 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens stellt man zunächst Formulierungen her, die organisches Polymer, organischen oder anorganischen Feststoff in partikulärer Form, gegebenenfalls einen oder mehrere organische Lösemittel und gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren sowie gegebenenfalls
- 40 Wasser enthält. Vor der Durchführung der erfindungsgemäßen Behandlung von texti-

len Materialien stellt man dann eine erfindungsgemäße Flotte her, indem man die Formulierung mit Wasser verdünnt. Es ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen Formulierungen maximal 15 Gew.-%, bevorzugt etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 5 Gew.-% Wasser enthalten. Die erfindungsgemäßen Formulierungen können
5 auch wasserfrei sein.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formulierungen, die organisches Polymer, organischen oder anorganischen Feststoff in partikulärer Form, gegebenenfalls einen oder mehrere organische Lösemittel und gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren sowie gegebenenfalls Wasser enthalten, wobei der Anteil an
10 Wasser etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt bis 5 Gew.-% beträgt.

Die Erfindung wird durch Beispiele erläutert.

Beispiel 1: Herstellung von erfindungsgemäßen Flotten
15

Beispiel 1.1: Herstellung der Flotte 1.1

In einem Kolben wurden unter mechanischem Rühren gemischt:
883,5 ml entmineralisiertes Wasser,
20 62,4 g einer wässrigen Dispersion (20 Gew.-% Feststoffgehalt) eines statistischen Copolymeren aus 10 Gew.-% Methacrylsäure und 90 Gew.-%
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{n}-\text{C}_8\text{F}_{17}$ mit M_n 3000 g/mol (Gelpermeationschromatographie),
15,6 g einer wässrigen Dispersion (20 Gew.-% Feststoffgehalt) eines statistischen
25 Copolymers aus 20 Gew.-% Acrylsäure, 80 Gew.-% Ethylen, M_w : 20.000 g/mol, neutralisiert mit N,N-Dimethylethanolamin, pH-Wert zwischen 8,5 und 9,5, und 25,2 g Isopropanol.

Anschließend wurden 13,3 g mit Dimethylsiloxangruppen modifizierte pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 225 m²/g, bestimmt nach DIN 66131, Primärpartikeldurchmesser: 10 nm (Medianwert, Zahlenmittel) zugegeben und 10 Minuten dispergiert (Ultraturrax-Rührer). Man erhielt die wässrige Flotte 1.1.
30

Beispiel 1.2: Herstellung der Flotte 1.2
35

In einem Kolben wurden unter mechanischem Rühren gemischt:
899,5 ml entmineralisiertes Wasser,
52,4 g einer wässrigen Dispersion (20 Gew.-% Feststoffgehalt) eines statistischen Copolymeren aus 10 Gew.-% Methacrylsäure und 90 Gew.-%

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{n}-\text{C}_6\text{F}_{13}$ mit M_n 2900 g/mol (Gelpermeationschromatographie),

- 14,6 g einer wässrigen Dispersion (20 Gew.-% Feststoffgehalt) eines statistischen Copolymers aus 20 Gew.-% Acrylsäure, 80 Gew.-% Ethylen, M_w : 20.000 g/mol, neutralisiert mit N,N-Dimethylethanolamin, pH-Wert zwischen 8,5 und 9,5, und 25,2 g Isopropanol.

- Anschließend wurden 8,3 g mit Trimethylsiloxangruppen modifizierte pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von $200 \text{ m}^2/\text{g}$, bestimmt nach DIN 66131 zugegeben, Primärpartikelgröße: 10 nm (Medianwert, Zahlenmittel), und 10 Minuten dispergiert (Ultraturrax-Rührer). Man erhielt die wässrige Flotte 1.2.

Beispiel 1.3 Herstellung der Flotte 1.3

- 15 In einem Kolben wurden unter mechanischem Rühren gemischt:
884,5 ml entmineralisiertes Wasser,
66,3 g einer wässrigen Dispersion (20 Gew.-% Feststoffgehalt) eines statistischen Copolymeren aus 10 Gew.-% Methacrylsäure und 90 Gew.-%
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{n}-\text{C}_8\text{F}_{17}$ mit M_n 3000 g/mol (Gelpermeationschromatographie),
20 13,8 g einer wässrigen Dispersion (20 Gew.-% Feststoffgehalt) eines statistischen Copolymers aus 20 Gew.-% Acrylsäure, 80 Gew.-% Ethylen, M_w : 20.000 g/mol, neutralisiert mit N,N-Dimethylethanolamin, pH-Wert zwischen 8,5 und 9,5,
25 und 30,2 g Isopropanol unter mechanischem Rühren gemischt.

- Anschließend wurden 5,2 g mit Dimethylsiloxangruppen modifizierte pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von $225 \text{ m}^2/\text{g}$, bestimmt nach DIN 66131, Primärpartikeldurchmesser: 10 nm (Medianwert, Zahlenmittel) zugegeben und 10 Minuten dispergiert (Ultraturrax-Rührer). Man erhielt die wässrige Flotte 1.3.

Beispiel 1.4: Herstellung der Flotte 1.4

- In einem Kolben wurden unter mechanischem Rühren gemischt:
886,3 ml entmineralisiertes Wasser,
35 20,8 g einer wässrigen Dispersion (20 Gew.-% Feststoffgehalt) eines statistischen Copolymeren aus 10 Gew.-% Methacrylsäure und 90 Gew.-%
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{n}-\text{C}_6\text{F}_{13}$ mit M_n 3000 g/mol (Gelpermeationschromatographie),

57 g einer wässrigen Dispersion (20 Gew.-% Feststoffgehalt) eines statistischen Copolymers aus 20 Gew.-% Acrylsäure, 80 Gew.-% Ethylen, M_w : 20.000 g/mol, neutralisiert mit N,N-Dimethylethanolamin, pH-Wert zwischen 8,5 und 9,5, und 28,4 g Isopropanol.

5

Anschließend wurden 7,5 g mit Dimethylsiloxangruppen modifizierte pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 225 m²/g, bestimmt nach DIN 66131 zugegeben, Primärpartikelgröße: 10 nm (Medianwert, Zahlenmittel), und 10 Minuten dispergiert (Ultraturrax-Rührer). Man erhielt die wässrige Flotte 1.4.

10

Beispiel 2 Ausrüstung von Textil

Beispiel 2.1.

- 15 Ein Polyestergewebe mit einem Flächengewicht von 220 g/m² wurde mit Flotte 1.1 auf einem Foulard (Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. HVF12085) behandelt. Der Anpressdruck der Walzen betrug 2,6 bar. Es resultierte eine Flottenaufnahme von 60%. Die Auftragsgeschwindigkeit betrug 2 m/min. Anschließend wurde das behandelte Polyester-
20 gewebe bei 120°C auf einem Spannrahmen getrocknet. Die abschließende Temperung erfolgte über einen Zeitraum von 3 min bei 150°C unter Umluft. Man erhielt das behandelte Polyestergewebe 2.1.

Beispiel 2.2.

- 25 Ein Polyamidgewebe mit einem Flächengewicht von 160 g/m² wurde mit Flotte 1.1 auf einem Foulard (Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. HVF12085) behandelt. Der Anpressdruck der Walzen betrug 2,6 bar. Es resultierte eine Flottenaufnahme von 65%. Die Auftragsgeschwindigkeit betrug 2 m/min. Anschließend wurde das behandelte Poly-
30 amidgewebe bei 120°C auf einem Spannrahmen getrocknet. Die abschließende Temperung erfolgte über einen Zeitraum von 3 min bei 150°C unter Umluft. Man erhielt das behandelte Polyamidgewebe 2.2.

Beispiel 2.3.

- 35 Ein Polyacrylgewebe mit einem Flächengewicht von 295 g/m² wurde mit Flotte 1.1 auf einem Foulard (Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. HVF12085) behandelt. Der Anpressdruck der Walzen betrug 2,6 bar. Es resultierte eine Flottenaufnahme von 50%. Die Auftragsgeschwindigkeit betrug 2 m/min. Anschließend wurde das behandelte Polyac-
rylgewebe bei 120°C auf einem Spannrahmen getrocknet. Die abschließende Tem-

perung erfolgte über einen Zeitraum von 3 min bei 150°C unter Umluft. Man erhielt das behandelte Polyacrylgewebe 2.3.

Beispiel 2.4.

5

Ein Polyestergewebe mit einem Flächengewicht von 220 g/m² wurde mit Flotte 1.2 auf einem Foulard (Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. HVF12085) behandelt. Der Anpressdruck der Walzen betrug 2,6 bar. Es resultierte eine Flottenaufnahme von 60%. Die Auftragsgeschwindigkeit betrug 2 m/min. Anschließend wurde das behandelte Polyester-
10 tergewebe bei 120°C auf einem Spannrahmen getrocknet. Die abschließende Temperung erfolgte über einen Zeitraum von 3 min bei 150°C unter Umluft. Man erhielt das behandelte Polyestergewebe 2.4.

Beispiel 2.5.

15

Ein Polyamidgewebe mit einem Flächengewicht von 160 g/m² wurde mit Flotte 1.2 auf einem Foulard (Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. HVF12085) behandelt. Der Anpressdruck der Walzen betrug 2,6 bar. Es resultierte eine Flottenaufnahme von 65%. Die Auftragsgeschwindigkeit betrug 2 m/min. Anschließend wurde das behandelte Poly-
20 amidgewebe bei 120°C auf einem Spannrahmen getrocknet. Die abschließende Temperung erfolgte über einen Zeitraum von 3 min bei 150°C unter Umluft. Man erhielt das behandelte Polyamidgewebe 2.5.

Beispiel 2.6.

25

Ein Polyacrylgewebe mit einem Flächengewicht von 295 g/m² wurde mit Flotte 1.2 auf einem Foulard (Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. HVF12085) behandelt. Der Anpressdruck der Walzen betrug 2,6 bar. Es resultierte eine Flottenaufnahme von 50%. Die Auftragsgeschwindigkeit betrug 2 m/min. Anschließend wurde das behandelte Polyac-
30 rylgewebe bei 120°C auf einem Spannrahmen getrocknet. Die abschließende Temperung erfolgte über einen Zeitraum von 3 min bei 150°C unter Umluft. Man erhielt das behandelte Polyacrylgewebe 2.6.

3. Untersuchung der erfindungsgemäß behandelten Textilproben auf Wasser abwei-
35 sende Wirkung

Die zu untersuchende erfindungsgemäß behandelte Textilprobe wurde manuell gespannt und mit Nadeln auf einem ebenen Holzbrett fixiert, dessen Neigung stufenlos von 1° bis 90° eingestellt werden konnte. Dann ließ man mit Hilfe einer Kanüle aus einer Höhe von 10 mm einzelne Wassertropfen auf die Textilprobe fallen. Die Tropfen hatten eine Masse von 4,7 mg. Durch schrittweises Senken des Neigungswinkels wurde der Neigungswinkel bestimmt, bei dem die Tropfen gerade noch abperlten und keine Adhäsion zu beobachten war. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1: Neigungswinkel

Probe	Neigungswinkel [°]
2.1	5
2.2	3
2.3	6
2.4	7
2.5	6
2.6	8

Patentansprüche

1. Verfahren zur Ausrüstung von textilen Materialien durch Behandlung mit mindestens einer wässrigen Flotte, die mindestens ein organisches Polymer enthält und mindestens einen organischen oder anorganischen Feststoff in partikulärer Form, wobei der oder die organischen oder anorganischen Feststoffe in der Flotte in einem Anteil von mindestens 5,5 g/l vorliegen.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der oder mindestens einer der organischen oder anorganischen Feststoffe hydrophob ist.
10
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die textile Oberfläche vor der Behandlung mit einer Haftschrift versieht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem oder den Feststoffen um einen oder mehrere anorganische Feststoffe handelt.
15
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die organischen oder anorganischen Feststoffe in der Flotte in einem Anteil von mindestens 7 g/l vorliegen.
20
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die organischen oder anorganischen Feststoffe einen Partikeldurchmesser (Medianwert, Zahlenmittel) im Bereich von 1 bis 350 nm aufweisen.
25
7. Textile Materialien, ausgerüstet nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 6.
8. Wässrige Flotten, enthaltend mindestens ein organisches Polymer und mindestens einen organischen oder anorganischen Feststoff in partikulärer Form, wobei der oder die organischen oder anorganischen Feststoffe in der Flotte in einem Anteil von mindestens 5,5 g/l vorliegen.
30
9. Verwendung von wässrigen Flotten nach Anspruch 8 zur Ausrüstung von textilen Materialien.
35
10. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Flotten nach Anspruch 8 durch Vermischen der folgenden Komponenten:
40
mindestens ein organisches Polymer,

- mindestens einen organischen oder anorganischen Feststoff in partikulärer Form, Wasser und gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösemittel, und gegebenenfalls weitere Komponenten,
- 5 wobei die Menge an organischem oder anorganischem Feststoff in partikulärer Form so gewählt wird, dass er in der wässrigen Flotte in einem Anteil von mindestens 5,5 g/l vorliegt.
- 10 11. Verwendung von Formulierungen zur Herstellung von wässrigen Flotten nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierungen organisches Polymer, organischen oder anorganischen Feststoff in partikulärer Form, gegebenenfalls einen oder mehrere organische Lösemittel und gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren sowie gegebenenfalls Wasser enthalten und der Anteil an Wasser maximal 15 Gew.-% beträgt.
- 15 12. Formulierungen, enthaltend organisches Polymer, organischen oder anorganischen Feststoff in partikulärer Form, gegebenenfalls einen oder mehrere organische Lösemittel und gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren sowie gegebenenfalls Wasser, wobei der Anteil an Wasser maximal 15 Gew.-% beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06M15/00 D06M15/227 D06M15/233 D06M15/263 D06M15/333
D06M15/33 D06M15/256 D06M15/277 D06M11/79 D06M11/36
D06M11/45

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/75216 A (SCHOELLER TEXTIL AG ; KLAUS ALFRED (CH); MARTE WALTER (CH); MEYER ULRI) 11 October 2001 (2001-10-11) cited in the application the whole document	1-12
X	EP 1 283 296 A (ROTTA GMBH) 12 February 2003 (2003-02-12) page 3, line 10 - line 56 page 9, line 10 - line 20 page 9, line 48 - line 55 page 10, line 19 - page 11, line 32 page 12, line 3 - line 37	1,2,4,5, 7-12
X	US 3 940 359 A (CHAMBERS WILLIAM JOHN) 24 February 1976 (1976-02-24) column 1, line 26 - column 3, line 28 examples	1,2,4,5, 7-12
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 June 2004

Date of mailing of the international search report

29/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/000776

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 97/00995 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9 January 1997 (1997-01-09) page 2, line 1 - page 3, line 33 page 13, line 26 - page 18, line 28 claims</p>	1-12
X	<p>----- EP 0 666 349 A (BAYER AG) 9 August 1995 (1995-08-09) column 3, line 13 - column 4, line 25; claims; examples -----</p>	8,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/000776

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0175216	A	11-10-2001	AU 4221101 A WO 0175216 A1 EP 1268919 A1 EP 1269535 A1 JP 2003529673 T	15-10-2001 11-10-2001 02-01-2003 02-01-2003 07-10-2003
EP 1283296	A	12-02-2003	EP 1283296 A1	12-02-2003
US 3940359	A	24-02-1976	NONE	
WO 9700995	A	09-01-1997	US 5888290 A AU 704867 B2 AU 5964596 A CA 2225526 A1 EP 0837963 A1 JP 11509585 T WO 9700995 A1	30-03-1999 06-05-1999 22-01-1997 09-01-1997 29-04-1998 24-08-1999 09-01-1997
EP 0666349	A	09-08-1995	DE 4402187 A1 AT 180293 T CA 2140836 A1 DE 59505942 D1 EP 0666349 A1 ES 2131713 T3 JP 7238452 A US 5747391 A	27-07-1995 15-06-1999 27-07-1995 24-06-1999 09-08-1995 01-08-1999 12-09-1995 05-05-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/000776

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D06M15/00 D06M15/227 D06M15/233 D06M15/263 D06M15/333
D06M15/33 D06M15/256 D06M15/277 D06M11/79 D06M11/36
D06M11/45

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/75216 A (SCHOELLER TEXTIL AG ; KLAUS ALFRED (CH); MARTE WALTER (CH); MEYER ULRI) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
X	EP 1 283 296 A (ROTTA GMBH) 12. Februar 2003 (2003-02-12) Seite 3, Zeile 10 - Zeile 56 Seite 9, Zeile 10 - Zeile 20 Seite 9, Zeile 48 - Zeile 55 Seite 10, Zeile 19 - Seite 11, Zeile 32 Seite 12, Zeile 3 - Zeile 37	1,2,4,5, 7-12
X	US 3 940 359 A (CHAMBERS WILLIAM JOHN) 24. Februar 1976 (1976-02-24) Spalte 1, Zeile 26 - Spalte 3, Zeile 28 Beispiele	1,2,4,5, 7-12

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juni 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/06/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000776

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	WO 97/00995 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9. Januar 1997 (1997-01-09) Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 33 Seite 13, Zeile 26 - Seite 18, Zeile 28 Ansprüche	1-12
X	EP 0 666 349 A (BAYER AG) 9. August 1995 (1995-08-09) Spalte 3, Zeile 13 - Spalte 4, Zeile 25; Ansprüche; Beispiele	8,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000776

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0175216 A	11-10-2001	AU 4221101 A	15-10-2001
		WO 0175216 A1	11-10-2001
		EP 1268919 A1	02-01-2003
		EP 1269535 A1	02-01-2003
		JP 2003529673 T	07-10-2003
EP 1283296 A	12-02-2003	EP 1283296 A1	12-02-2003
US 3940359 A	24-02-1976	KEINE	
WO 9700995 A	09-01-1997	US 5888290 A	30-03-1999
		AU 704867 B2	06-05-1999
		AU 5964596 A	22-01-1997
		CA 2225526 A1	09-01-1997
		EP 0837963 A1	29-04-1998
		JP 11509585 T	24-08-1999
		WO 9700995 A1	09-01-1997
EP 0666349 A	09-08-1995	DE 4402187 A1	27-07-1995
		AT 180293 T	15-06-1999
		CA 2140836 A1	27-07-1995
		DE 59505942 D1	24-06-1999
		EP 0666349 A1	09-08-1995
		ES 2131713 T3	01-08-1999
		JP 7238452 A	12-09-1995
		US 5747391 A	05-05-1998